

プロジェクト名(タイトル): 有機半導体高分子の電子状態計算

利用者氏名: ○但馬 敬介・斎藤 仁志・落合 優登・横山 高穂・大野 玲

理研における所属研究室名: 創発物性科学研究センター・創発機能高分子研究チーム

1. 本プロジェクトの研究の背景、目的、関係するプロジェクトとの関係

有機半導体は、有機電界効果トランジスタや有機薄膜太陽電池への応用が期待されている。有機合成によって材料を開発する上で、基礎的な電子物性や、溶液・薄膜中での高次構造が重要な情報である。本プロジェクトでは、有機半導体ポリマーを用いた電子デバイス(有機薄膜太陽電池、有機トランジスタなど)の特性を向上させるため、有機合成による網羅的な材料開発や、電子状態測定に加えて、モノマーユニットの組み合わせによる電子状態の変化を予測しながら進めることを目的としている。Gaussian を始めとする量子化学計算パッケージを用いて、DFT などの計算方法によって短期間で合成と並行しながら分子軌道の形状・エネルギーや励起状態エネルギーなどの特性予測を行うことで、より効率的に材料探索を進めることができる。また、材料中の構造を MD 計算によって予測することで、通常では解析が困難な材料中の構造に関する情報を得ることができると期待される。

2. 具体的な利用内容、計算方法

Gaussian16 計算パッケージを用いて、合成した半導体分子の安定コンフォメーション、ポテンシャル曲面、分子軌道、ラジカルカチオン・アニオン状態、電荷移動励起(CT)状態などの計算を行った。

3. 結果

分子内の二重プロトン交換反応が可能と考えられる有機半導体 3,3'-dihydroxy-2,2'-diindan-1,1'-dione (BIT、図)を合成し、その構造を実験・計算の両面から検討した。溶液中 NMR 測定の結果は、BIT 部位で-OH から C=O へのプロトン移動が NMR のタイムスケールよりも速く起こっていることを示唆した。構造上 BIT の 2 つのプロトンは、強く相関している可能性がある。

密度汎関数理論(DFT)に基づく量子化学計算を行った。基底状態の最適化構造は C_{2h} 対称で、O-H の長さは 1.01 Å、O-O の距離は 2.56 Å であった。遷移状態の最適化構造は C_{2v} 対称性を持ち、O-H 距離が 1.12 Å と短く、-OH 基の 2 つのプロトンが中心から片側にずれていた。ポテンシャル曲面を計算したところ、鏡像構造を持つ 2 つの過渡状態と対称なダブルウェルポテンシャルにあった。ポテンシャル

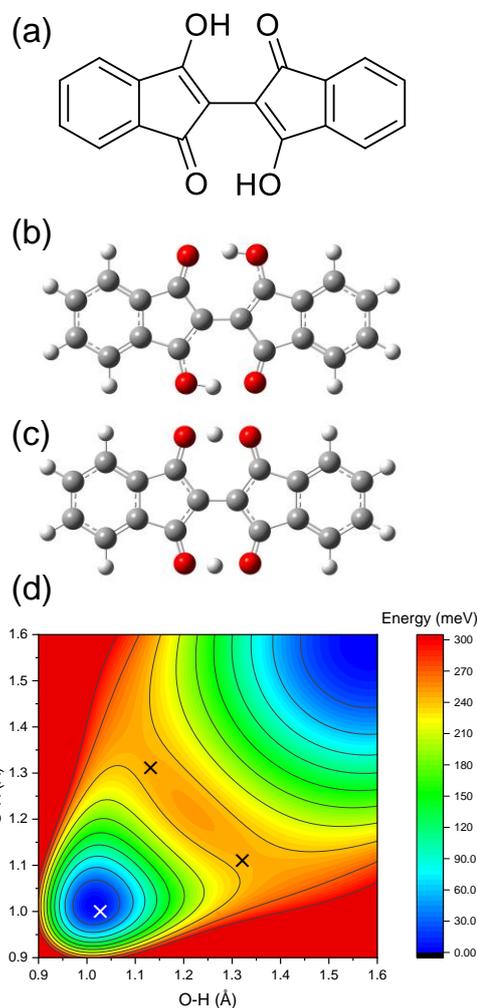


図 (a)BIT の化学構造、(b)基底状態および(c)プロトン交換反応の遷移状態の最適化構造、(d)プロトン交換反応のポテンシャル曲面。

の局所極大となる D_{2h} 対称構造では、プロトンが O-O の真ん中(O-H 距離: 1.21 Å)にあるが、遷移状態とのエネルギー差はわずか 3 meV であった。二重プロトン移動の障壁エネルギーは 0.23 eV と計算された。これは室温の NMR で観測された高速プロトン移動過程と一致する。

4. まとめ

DFT 計算によって、プロトン交換反応のポテンシャル曲面を検討し、実験をサポートすることができた。

5. 今後の計画・展望

類似化合物の合成と計算を行うことで、二重プロトン交換反応と半導体物性の相関を明らかにすることができると期待される。

2023 年度 利用研究成果リスト

【雑誌に受理された論文】

1. Nakano K.; Leong I. W.; Hashizume D.; Bulgarevich K.; Takimiya K.; Nishiyama Y.; Yamazaki T.; Tajima K.; Synthesis of 3,3'-Dihydroxy-2,2'-diindan-1,1'-dione Derivatives for Tautomeric Organic Semiconductors Exhibiting Intramolecular Double Proton Transfer, *Chem. Sci.*, **2023**, *14*, 12205-12218.
2. Wang W.-C.; Nakano K.; Tanaka Y.; Kurihara K.; Ishii H.; Adachi K.; Hashizume D.; Hsu C.-S.; Tajima K.; Stable Spontaneous Orientation Polarization by Widening the Optical Band Gap with 1,3,5,7-Tetrakis(1-phenyl-1H-benzo[d]imidazol-2-yl)adamantane, *J. Mater. Chem. C*, **2023**, *11*, 13039-13046.
3. Wang W.-C.; Nakano K.; Hsu C.-S.; Tajima K.; Synthesis of 2,5,8-Tris(1-phenyl-1H-benzo[d]imidazol-2-yl)benzo[1,2-b:3,4-b':5,6-b''] Trithiophenes and Their Spontaneous Orientation Polarization in Thin Films, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2023**, *15*, 20294-20301.